



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(51) 国際特許分類6 C08F 14/18, 8/00, C08J 3/20, B29B 7/88	A1	(11) 国際公開番号 WO99/46307 (43) 国際公開日 1999年9月16日(16.09.99)
(21) 国際出願番号 PCT/JP99/01120 (22) 国際出願日 1999年3月9日(09.03.99) (30) 優先権データ 特願平10/56631 1998年3月9日(09.03.98) JP (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) ダイキン工業株式会社 (DAIKIN INDUSTRIES LTD.) [JP/JP] 〒530-8323 大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号 梅田センタービル Osaka, (JP) (72) 発明者 ; および (75) 発明者 / 出願人 (米国についてのみ) 平賀義之 (HIRAGA, Yoshiyuki) [JP/JP] 小松 聡 (KOMATSU, Satoshi) [JP/JP] 野田知久 (NODA, Tomohisa) [JP/JP] 浪松正幸 (NAMIMATSU, Masayuki) [JP/JP] 今西博之 (IMANISHI, Hiroyuki) [JP/JP] 〒566-8585 大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン工業株式会社 淀川製作所内 Osaka, (JP)		(74) 代理人 弁理士 青山 葆, 外 (AOYAMA, Tamotsu et al.) 〒540-0001 大阪府大阪市中央区城見1丁目3番7号 IMPビル 青山特許事務所 Osaka, (JP) (81) 指定国 CN, JP, KR, US, 欧州特許 (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE) 添付公開書類 国際調査報告書
(54) Title: STABILIZED FLUORINE-CONTAINING POLYMER AND METHOD FOR STABILIZING FLUORINE-CONTAINING POLYMER (54) 発明の名称 安定化された含フッ素重合体および含フッ素重合体の安定化方法 (57) Abstract A compound comprising an alkali metal or alkaline earth metal is added to a fluorine-containing polymer comprising a carboxylic acid terminal group or a terminal group capable of forming a carboxylic acid group through hydrolysis by heating it at a temperature of 200 °C or higher, in an amount of 0.1 to 10 %, in terms of the number of the metal atom for the alkali metal or the alkaline earth metal, in terms of the number of an ammonia molecule for an ammonia and in terms of the number of an ammonium group for a compound comprising an ammonium group, and the resultant mixture is heated at a temperature of 200 °C or higher in an atmosphere containing moisture. By this method, an unstable terminal group such as a carboxylic acid group and the discoloration owing to the group can be effectively removed, and further an unstable bonding in a main chain can be eliminated, so that the resultant fluorine-containing polymer has an amount of unpaired electrons on carbon atoms as small as 1.0×10^{13} spins/g or less, as measured by electron spin resonance measurement.		

(57)要約

カルボン酸末端基、または200℃以上での加熱により加水分解されてカルボン酸基を形成し得る末端基を有する含フッ素重合体に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む化合物をアルカリ金属またはアルカリ土類金属の原子数に換算して、アンモニアをアンモニアの分子数に換算して、若しくはアンモニウム基を含む化合物をアンモニウム基の数に換算して、上記末端基総数の0.1～10%の添加量で添加し、湿気を含む雰囲気中、200℃以上の温度で加熱する。この方法により、含フッ素重合体から、カルボン酸末端基などの不安定末端基およびそれに起因する着色を効果的に除去でき、更に、不安定な主鎖の結合部分をも除去でき、得られた含フッ素重合体では、温度10Kでの電子スピン共鳴測定におけるスピン密度で表した炭素原子上の対電子の量が 1.0×10^{13} spins/g以下となっている。

PCTに基づいて公開される国際出願のパンフレット第一頁に掲載されたPCT加盟国を同定するために使用されるコード(参考情報)

AE	アラブ首長国連邦	DM	ドミニカ	KZ	カザフスタン	SD	スーダン
AL	アルバニア	EE	エストニア	LC	セントルシア	SE	スウェーデン
AM	アルメニア	ES	スペイン	LI	リヒテンシュタイン	SG	シンガポール
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LK	スリ・ランカ	SI	スロヴェニア
AU	オーストラリア	FR	フランス	LR	リベリア	SK	スロヴァキア
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LS	レソト	SL	シエラ・レオネ
BA	ボスニア・ヘルツェゴビナ	GB	英国	LT	リトアニア	SN	セネガル
BB	バルバドス	GD	グレナダ	LU	ルクセンブルグ	SZ	スワジランド
BE	ベルギー	GE	グルジア	LV	ラトヴィア	TD	チャード
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MC	モナコ	TG	トーゴ
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MD	モルドヴァ	TJ	タジキスタン
BJ	ベナン	GW	ギニア・ビサウ	MG	マダガスカル	TZ	タンザニア
BR	ブラジル	GR	ギリシャ	MK	マケドニア旧ユーゴスラヴィア共和国	TM	トルクメニスタン
BY	ベラルーシ	HR	クロアチア	ML	マリ	TR	トルコ
CA	カナダ	HU	ハンガリー	MN	モンゴル	TT	トリニダード・トバゴ
CF	中央アフリカ	ID	インドネシア	MR	モーリタニア	UA	ウクライナ
CG	コンゴ	IE	アイルランド	MW	マラウイ	UG	ウガンダ
CH	スイス	IL	イスラエル	MX	メキシコ	US	米国
CI	コートジボアール	IN	インド	NE	ニジェール	UZ	ウズベキスタン
CM	カメルーン	IS	アイスランド	NL	オランダ	VN	ヴェトナム
CN	中国	IT	イタリア	NO	ノルウェー	YU	ユーゴスラビア
CR	コスタ・リカ	JP	日本	NZ	ニュージーランド	ZA	南アフリカ共和国
CU	キューバ	KE	ケニア	PL	ポーランド	ZW	ジンバブエ
CY	キプロス	KG	キルギスタン	PT	ポルトガル		
CZ	チェコ	KP	北朝鮮	RO	ルーマニア		
DE	ドイツ	KR	韓国	RU	ロシア		
DK	デンマーク						

明 細 書

安定化された含フッ素重合体および含フッ素重合体の安定化方法

技術分野

5 本発明は、安定化された含フッ素重合体および含フッ素重合体の安定化方法に関し、更に詳しくは、カルボン酸末端基および／または加熱によりカルボン酸末端基を生じる末端基を有する含フッ素重合体の加熱時に生じる褐色ないし灰褐色の着色を防止でき、発泡を無くした安定化含フッ素重合体、およびそのような安定化含フッ素重合体を得るための含フッ素重合体の安定化方法に関する。

背景技術

10 例えば、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの乳化共重合体は、最終製品に溶融加工すると、最終製品中に、熱および剪断力に対し不安定なポリマー末端に起因した揮発性物質による気泡または空隙が生じうる。

不安定なポリマー末端の種類は、重合方法、並びに重合開始剤および連鎖移動剤の種類によって異なる。例えば、乳化重合において普通の過硫酸塩（過硫酸アンモニウム、過硫酸カリウム等）を重合開始剤として用いた場合には、カルボン酸末端が生成し、このカルボン酸末端が溶融加工時の揮発性物質の源となる。また、溶融加工時の条件にもよるが、ポリマー末端にオレフィン（ $-CF=CF_2$ ）、酸フルオリド（ $-COF$ ）等の基が形成されることもあり、これらの末端基も、最終製品中に気泡または、空隙を生じる原因となりうる。

20 これらの不安定末端基を除去するために、米国特許第 3,085,083 号は、湿潤熱処理を提案している。しかし、この湿潤熱処理では、塩または塩基を添加することにより処理速度を上げており、塩または塩基の添加濃度は 100～600 ppm とされているが、このような濃度は、不安定末端基に着目して設定された濃度ではない。

25 例えば、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとの乳化重合体は、最終製品への溶融加工中に、灰褐色または茶色に着色することがあるが、その原因は、溶融条件の過酷さ、重合開始剤の残留物、コンタミネーションの存在、低分子量物の炭化等である。

米国特許第 4,626,587 号に開示されているようなフッ素化を行えば、上

記のような気泡または空隙の発生の問題や、着色の問題は解決することができる。ところが、フッ素化にフッ素を用いると、コストの上昇や、環境汚染を防止するための大掛かりな対策が必要となる、というような問題が避けられない。

発明の開示

5 本発明の1つの目的は、不安定末端基が除去され、加熱によっても発泡しない安定化された含フッ素重合体を提供することである。

 本発明の別の目的は、カルボン酸末端基のような不安定末端基を有する含フッ素重合体から、不安定末端基およびそれに起因する着色を効果的に除去でき、必要であれば、不安定な主鎖の結合部分をも除去できる方法を提供することである。

10 本発明の第1の要旨によれば、温度10 Kでの電子スピン共鳴測定におけるスピン密度で表した炭素原子上の不對電子の量が 1.0×10^{14} spins/g 以下、好ましくは50 ppm以下の塩基性成分を含む、熔融成形された含フッ素重合体。

 本発明の第2の要旨によれば、カルボン酸末端基、または200℃以上での加熱により加水分解されてカルボン酸基を形成し得る末端基を有する含フッ素重合体
15 を安定化する方法であって、アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属を含む化合物をアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の原子数に換算して、アンモニアをアンモニアの分子数に換算して、またはアンモニウム基を含む化合物をアンモニウム基の数に換算して、上記末端基総数の0.1～10%の添加量で該含フッ素重合体に添加し、湿気を含む雰囲気中、200℃以上の温度で加熱することを
20 含む方法が提供される。

発明の詳細な説明

 本発明の安定化された含フッ素重合体では、温度10 Kでの電子スピン共鳴(E S R) 測定におけるスピン密度で表した炭素原子上の不對電子の量が 1.0×10^{14} spins/g 以下、好ましくは 1.0×10^{13} spins/g 以下である。スピン
25 密度がこの範囲にあれば、含フッ素重合体は、加熱してもほとんどまたは全く着色されない。

 含フッ素共重合体を加熱した場合、着色の度合いは、熔融条件の過酷さ、重合開始剤の残留物、コンタミネーションの存在に依存するが、主たる原因は、200℃以上の温度において重合体中に現れる炭素原子であると推測される。着色度

合いの異なる含フッ素重合体サンプルの炭素原子上の不対電子をE S Rにより測定すると、着色度合いと不対電子（スピン密度）との間には良好な相関が見られたことから、この推測が妥当なものであると考えられる。

5 本発明の安定化された含フッ素重合体は、塩基性成分（例えば、本発明の方法において用いるアルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む化合物、アンモニア、アンモニウム基含有化合物）を50 ppm以下、好ましくは25 ppm以下の濃度で含むのが望ましい。

塩基性成分の量が上記の範囲にあると、末端安定化反応を行いつつ、着色の原因と考えられる炭素原子量を少なくすることができる。

10 本発明の含フッ素重合体安定化方法では、上記の通り、含フッ素重合体を加熱する際に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む化合物、アンモニア、若しくはアンモニウム基を含む化合物を添加する。

15 アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む化合物としては、これら金属の水酸化物、塩（例えば、炭酸塩、硫酸塩など）、アンモニウム基を含む化合物としては、水酸化アンモニウムなどが使用でき、好ましい例としては、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、炭酸カリウム、硫酸カリウム、炭酸カルシウム、アンモニア、水酸化アンモニウムなどが挙げられる。アンモニアは、気体のまままたはアンモニア水として用いることができる。

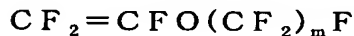
20 アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む化合物、アンモニア、若しくはアンモニウム基を含む化合物の添加量は、処理すべき含フッ素重合体の種類にもよるが、上記のように換算した金属原子数、分子数若しくはアンモニウム基の数、安定化すべき上記末端基総数の0.1～10%、好ましくは0.2～5%である。

25 アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む化合物、アンモニア、若しくはアンモニウム基を含む化合物の添加量が末端基総数の10%を越えると、末端安定化の反応速度は増すが、重合体の着色を完全には除去できなくなり、また重合体自体が劣化し、熔融粘度が低下する。一方、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む化合物、アンモニア、若しくはアンモニウム基を含む化合物の添加量が0.1%よりも少なくなると、熔融状態で本発明の方法を実施した場合、重合体の分子量の増加がみられ、融点以下で加熱した場合には、安定化がほとんど進ま

ない。

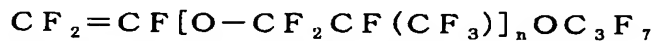
本発明の方法により安定化される含フッ素重合体の例は、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、エチレン、ビニリデンフルオライドおよびクロロトリフルオロエチレンからなる群から選択される少なくとも二種のモノマーからなる共重合体、テトラフルオロエチレン単独重合体、ビニリデンフルオライドの単独重合体、クロロトリフルオロエチレンの単独重合体などである。

ここでパーフルオロアルキルビニルエーテルは、式：



(式中、 m は1～6の整数である。)

で表されるビニルエーテル、または式：



(式中、 n は1～4の整数である)

で表されるビニルエーテルである。

特に、処理される含フッ素重合体がテトラフルオロエチレンーヘキサフルオロプロピレン共重合体 (FEP) である場合には、72～96重量%のテトラフルオロエチレンと4～28重量%のヘキサフルオロプロピレンの共重合体であることが好ましく、テトラフルオロエチレンーパーフルオロアルキルビニルエーテル共重合体 (PFA) である場合には、92～99重量%のテトラフルオロエチレンと1～8重量%のパーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体であることが好ましく、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体 (ETFE) である場合には、74.5～89.3重量%のテトラフルオロエチレンと10.7～25.5重量%のエチレンの共重合体であることが好ましい。

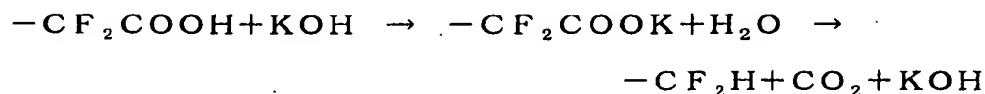
これら重合体は、各重合体の本質的な性質を損なわない量で、他のモノマーを共重合したものであってよい。そのような他のモノマーとしては、ヘキサフルオロプロピレン (含フッ素重合体がヘキサフルオロプロピレンを含まない場合)、パーフルオロアルキルビニルエーテル (含フッ素重合体がパーフルオロアルキルビニルエーテルを含まない場合)、エチレン (含フッ素重合体がエチレンを含まない場合)、ビニリデンフルオライド (含フッ素重合体がビニリデンフルオライ

ドを含まない場合)、クロロトリフルオロエチレン(含フッ素重合体がクロロトリフルオロエチレンを含まない場合)が挙げられる。

好ましくは、含フッ素重合体は、乳化重合あるいは懸濁重合で製造されたものであり、これらの重合体がテトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体(FEP)、テトラフルオロエチレン-パーフルオロビニルエーテル重合体(PFA)、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレン及びパーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体である場合には、372℃において0.1~100kPa・sの熔融粘度を有する。

本発明の方法により安定化する含フッ素重合体は、乾燥状態であっても、湿潤状態であってもよい。湿潤状態の場合、含フッ素重合体を、加熱処理前に、洗浄液のpHが4以上になるまで水洗しておくのが好ましい。これは、重合体の酸性度が高い(pHが低い)と、添加したアルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む化合物、アンモニア、若しくはアンモニウム基を含む化合物が中和反応に消費され、期待される末端基の安定化に寄与できなくなるからである。

本発明の方法において、水酸化カリウムを用いた場合、カルボン酸末端基と以下のように反応する：



すなわち、水酸化カリウムは反応中に再生され、再度、未処理のカルボン酸末端基と反応し、安定末端基である $-\text{CF}_2\text{H}$ を次々に生成できる。

アンモニアまたはアンモニウム基を含む化合物で末端基を処理する場合、これらの多くは気体であるので、密閉容器内で加熱を行うのが好ましい。

本発明の方法では、加熱を熔融混練時に行うこともでき、その場合、滞留時間が10分以上であり、かつ有効容積率(容器内有効空間/容器内空間)が0.3よりも大きく、 $K = Pv / \mu / n^2$ [ここで、 Pv は単位体積あたりの所用動力(W/m^3)、 μ は熔融粘度($\text{Pa} \cdot \text{s}$)、 n は回転数(rps)である。]で表される動力係数 K が8000よりも小さい混練機を用いるのが好ましい。

特に共重合体の場合には、混練を行いながら加熱処理することにより、混練時に切断された主鎖の不安定部位も、酸フルオライドまたはオレフィン性二重結合

からカルボン酸基を経て、安定末端基である $-CF_2H$ へと転化することができる。

5 本発明の方法は、酸素の存在下で行うのが好ましい。酸素源としては、通常空気をを用いるが、酸素を不活性ガス（例えば窒素、アルゴンなど）により希釈して用いてもよい。酸素の濃度は特に限定されないが、通常、雰囲気中の5～50体積%、好ましくは10～30体積%である。

酸素の存在により、着色の原因と考えられる重合体中の炭素を酸化し、重合体中より除去できる。

10 本発明の方法で好ましく用いられる混練機は、通常の二軸押出機に比べて滞留時間が長い（少なくとも10分、好ましくは10～120分である）ことや、構造（有効容積率等）や動力係数が異なるという点で、従来技術の二軸押出機とは区別される。従来技術の二軸押出機の有効容積率（容器内有効空間／容器内空間）は通常0.3以下であるのに対し、本発明において好ましく使用される、いわゆる「表面更新型混練機」の有効容積率は0.3より大きく、多くの場合0.5
15 以上である。ここでいう容器内有効空間とは、装置にパドル、シャフト等を挿入した状態の空間体積を示し、容器内空間とは装置にパドル、シャフト等を挿入していない状態の空間体積をいう。さらに、上記の式で定義される動力係数Kは、二軸押出機では8000～12000であるのに対し、表面更新型混練機では800.0よりも小さく、多くの場合7000以下である。また、表面更新型混練機
20 は、セルフクリーニング性と連続操作時には高いピストンフロー性を兼ね備えている。

代表的な表面更新型混練機は、三菱重工業株式会社製HVR、SCR、NEW-SCR；住友重機械工業株式会社製バイボラック；株式会社日立製作所製日立メガネ翼重合機、日立格子翼重合機；リスト（LIST）社製AP-MACHINE、NEW AP-MACHINE等である。
25

本発明の処理により、ほとんどすべての不安定な末端および／または不安定な主鎖の結合は除去され、不安定な末端基は、安定なパーフルオロメチル末端（ $-CF_3$ ）、ジフルオロハイドライド末端（ $-CF_2H$ ）、酸アミド末端（ $-CONH_2$ ）、メチルエステル末端（ $-COOCH_3$ ）に転化することができる。

不安定末端基ならびに安定な末端基の定量的測定は、赤外分析により実施することができる。この測定方法は、米国特許第3,085,083号、米国特許第4,675,380号、特開平4-20507号公報等に記載されている。これら米国特許の開示を参照してここに組み込む。この測定方法によれば、各末端基の個数は炭素原子10⁶個あたりの数として測定される。

また、ポリマーを熔融加工する際に揮発する物質の量は、すでに知られている揮発物質指数：V I値を測定することによって評価することができる。この値の測定方法を以下に説明する。

・重合体の試料10gを耐熱性の容器に入れ、これを真空系に接続したガラス容器に入れる。

・この容器を2mmHg以下の真空に引き、380℃に保たれた高温ブロック中に入れて熱的平衡を達成する。

・60分間にわたり圧力変化を10分ごとに記録し、以下の式によりV I値を求める：

$$V I = (P_{40} - P_0) \times V / 10 / W$$

(P₀およびP₄₀は、高温ブロックに挿入前および挿入から40分後の圧力(mmHg)であり、Vは容器の体積(ml)であり、Wは試料の質量(g)である。)

揮発物質指数は25より小さいことが好ましく、25より大きいと熔融加工時に問題となりうる量の気泡、空隙を生じる。

本発明により、含フッ素重合体の不安定な末端基を安定化して、熔融成形後または焼成後の着色を無くし、場合によっては、主鎖中の不安定な結合部位をも安定化することができる。

実施例

実施例 1

過硫酸アンモニウム (APS) を使用した乳化重合により調製され、2.0 kPa・sの熔融粘度及び12モル%のヘキサフルオロプロピレンを含むFEP重合体分散液を硝酸にて凝析後、重合体を脱水、乾燥し、水酸化カリウム30 ppmを添加した。

この重合体 1 kg を耐食性の材質で作られた有効容積率 0.82 (容器内有効空間/容器内空間) の混練機 (内容積 1 L) に投入し、回転数 50 rpm で混練した。なお、混練機の温度は 380 °C に設定した。混練を開始すると同時に、85 °C の飽和湿り空気を、0.1 NL/分
5 で供給した。

この実施例で用いた重合体の全カルボン酸末端基数は、炭素原子 10⁶ あたり 850 個であり、添加した水酸化カリウム中のカリウム原子数は全カルボン酸末端基数の約 3 % に相当する。

また、10 K において ESR 測定によりスピン密度を測定した。

10 結果を表 1 に示す。

混練時間が 45 分以降では、重合体溶解物の着色はなく、VI 値も低い値を示した。なお、着色は、以下のようにして評価した。

上記の混練処理で得た各重合体サンプルを、372 °C に保ったシリンドーに 5 分間放置して平衡温度とし、5 kg のピストン荷重下、
15 オリフィス (直径 2.1 mm, 長さ 8 mm) を通して、サンプルを押し出した。この加熱処理を 3 回繰り返した。その後、サンプルの色を目視により評価した。

表 1

混練時間	0分	15分	30分	45分	60分
末端基-COOH, -COF, -CF=CF ₂ 等の総数 [C:10 ⁶ 当たり]	850	100	0	0	0
熔融粘度[kPa・s]	2.0	2.1	2.0	1.9	2.1
着 色	褐 色 ⇔ 乳白色				
V I	120	45	15	7.5	6
スピン密度(spins/g)	—	4.6×10^{14}	—	—	5.0×10^{11}

実施例 2

5 水酸化カリウムに代えて水酸化ナトリウム 30 ppmを用いる以外は実施例 1 と同じ方法で処理を行った。添加した水酸化ナトリウム中のナトリウム原子の数は全カルボン酸末端基数の約 4.5 %に相当する。結果を表 2 に示す。実施例 1 と同様、混練時間が 45 分以降では、熔融物の着色はなく、V I 値も低い値を示した。

表 2

混練時間	0分	15分	30分	45分	60分
末端基-COOH, -COF, -CF=CF ₂ 等の総数 [C:10 ⁶ 当たり]	850	135	10	0	0
熔融粘度[kPa・s]	2.0	2.0	2.0	1.9	2.1
着 色	褐 色 ⇔ 乳白色				
V I	120	63	21	7.5	6

比較例 1

水酸化カリウムの濃度を 300 ppmとした以外は実施例 1 と同じ方法で処理を行った。この比較例において添加した水酸化カリウム中

のカリウム原子の数は、全カルボン酸末端基数の約 30% 相当する。結果を表 3 に示す。ポリマーの熔融粘度は下がり、劣化が見受けられ、60 分混練後も着色は消えることはなかった。

表 3

混練時間	0分	15分	30分	45分	60分
末端基-COOH, -COF, -CF=CF ₂ 等の総数 [C:10 ⁶ 当たり]	850	55	0	0	0
熔融粘度[kPa・s]	2.0	1.8	1.6	1.4	1.2
着 色	濃褐色 ⇄ 褐色				
V I	120	41	12	6.8	6

5

比較例 2

水酸化カリウムの濃度を 0.3 ppm とした以外は実施例 1 と同じ方法で処理を行った。この比較例において添加した水酸化カリウム中のカリウム原子の数は、全カルボン酸末端基数の約 0.03% に相当する。結果を表 4 に示す。混練時間が長いほど分子量は増加してしまう結果となった。

10

表 4

混練時間	0分	15分	30分	45分	60分
末端基-COOH, -COF, -CF=CF ₂ 等の総数[C:10 ⁶ 当たり]	850	250	35	0	0
熔融粘度[kPa・s]	2.0	5.0	12.5	20	32
着 色	褐色 ⇄ 乳白色				
V I	120	68	35	8.5	8

実施例 3

3 リットルオートクレーブに、実施例 1 で用いたのと同じ重合体

15

1 k g と水 1 0 c c を入れ、更に水酸化アンモニウム水溶液を、アンモニウム基数が全カルボン酸末端基数の 2 . 5 % となるような量で添加し、2 3 0 °C で 2 時間加熱した。

5 この重合体を乾燥後、全カルボン酸末端基数を測定したところ、炭素原子 $1 0^6$ 個当たり 5 個であった。

比較例 3

10 水酸化アンモニウム水溶液を、アンモニウム基数が全カルボン酸末端基数の 0 . 0 5 % となるような量で添加した以外は実施例 3 と同じ手順で重合体を加熱した。この重合体を乾燥後、全カルボン酸末端基数を測定したところ、炭素原子 $1 0^6$ 個当たり 4 5 0 個であった。

請 求 の 範 囲

1. 温度 10 K での電子スピン共鳴測定におけるスピン密度で表した炭素原子上の不対電子の量が 1.0×10^{14} spins/g 以下である、溶融成形された含フッ素重合体。

5 2. 温度 10 K での電子スピン共鳴測定におけるスピン密度で表した炭素原子上の不対電子の量が 1.0×10^{13} spins/g 以下である、溶融成形された含フッ素重合体。

3. 50 ppm 以下の塩基性成分を含む請求項 1 または 2 に記載の含フッ素重合体。

10 4. カルボン酸末端基、または 200℃ 以上での加熱により加水分解されてカルボン酸基を形成し得る末端基を有する含フッ素重合体に、アルカリ金属またはアルカリ土類金属を含む化合物をアルカリ金属またはアルカリ土類金属の原子数に換算して、アンモニアをアンモニアの分子数に換算して、若しくはアンモニウム基を含む化合物をアンモニウム基の数に換算して、上記末端基総数の 0.1 ~ 15 10% の添加量で添加し、湿気を含む雰囲気中、200℃ 以上の温度で加熱することにより得られる請求項 1 ~ 3 のいずれかに記載の含フッ素重合体。

5. 該含フッ素重合体が、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、エチレン、ビニリデンフルオライドおよびクロロトリフルオロエチレンからなる群から選択される少なくとも二種のモノマーからなる共重合体、テトラフルオロエチレン単独重合体、ビニリデンフルオライド単独重合体、またはクロロトリフルオロエチレン単独重合体である請求項 1 ~ 4 のいずれかに記載の含フッ素重合体。

6. 該含フッ素重合体がテトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレン、テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキルビニルエーテル、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピレンとパーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体であり、372℃ において 0.1 ~ 100 kPa · s の溶融粘度を有する請求項 1 ~ 5 のいずれかに記載の含フッ素重合体。

7. カルボン酸末端基、または 200℃ 以上での加熱により加水分解されてカルボン酸基を形成し得る末端基を有する含フッ素重合体を安定化する方法であつ

て、

アルカリ金属もしくはアルカリ土類金属を含む化合物をアルカリ金属もしくはアルカリ土類金属の原子数に換算して、アンモニアをアンモニアの分子数に換算して、またはアンモニウム基を含む化合物をアンモニウム基の数に換算して、上記末端基総数の0.1～10%の添加量で該含フッ素重合体に添加し、湿気を含む雰囲気中、200℃以上の温度で加熱することを含む方法。

8. 上記添加量が0.2～5%である請求項7に記載の方法。

9. 該含フッ素重合体を乾燥させた後に安定化を行う請求項6または7に記載の方法。

10. 該含フッ素重合体を、洗浄液のpHが4以上となるまで水洗した後、湿った状態で安定化を行う請求項7または8に記載の方法。

11. 加熱を、該含フッ素重合体の溶融混練時に行う請求項7～10のいずれかに記載の方法。

12. 加熱を酸素の存在下に行う請求項7～11のいずれかに記載の方法。

13. 溶融混練を、滞留時間が10分以上であり、かつ有効容積率（容器内有効空間／容器内空間）が0.3よりも大きく、 $K = P_v / \mu / n^2$ [ここで、 P_v は単位体積あたりの所用動力（W/m³）、 μ は溶融粘度（Pa・s）、 n は回転数（rpm）である。] で表される動力係数 K が8000よりも小さい混練機により行う請求項11または12に記載の方法。

14. 前記混練機が2軸型であり、セルフクリーニング機構およびピストンフロー性を有しているものである請求項13に記載の方法。

15. 該含フッ素重合体が、乳化重合または懸濁重合により製造されたものである請求項7～14のいずれかに記載の方法。

16. 該含フッ素重合体が、テトラフルオロエチレン、ヘキサフルオロプロピレン、パーフルオロアルキルビニルエーテル、エチレン、ビニリデンフルオライドおよびクロロトリフルオロエチレンからなる群から選択される少なくとも二種のモノマーからなる共重合体、テトラフルオロエチレン単独重合体、ビニリデンフルオライド単独重合体、またはクロロトリフルオロエチレン単独重合体である請求項7～15のいずれかに記載の方法。

17. 該含フッ素重合体がテトラフルオロエチレンとヘキサフル
オロプロピレン、テトラフルオロエチレンとパーフルオロアルキル
ビニルエーテル、テトラフルオロエチレンとヘキサフルオロプロピ
レンとパーフルオロアルキルビニルエーテルの共重合体であり、 3
5 72℃において0.1～100 kPa・sの溶融粘度を有する請求
項7～16のいずれかに記載の方法。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP99/01120

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁶ C08F14/18, C08F8/00, C08J3/20, B29B7/88

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁶ C08F14/18-14/28, C08F8/00, C08J3/20, B29B7/88

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 05-148312, A (Imperial Chemical Industries PLC.), 15 June, 1993 (15. 06. 93), Claims ; column 6, lines 4 to 40 ; column 8, lines 23 to 28 ; column 10, lines 43 to 49	1-2, 4-6
A	Claims ; column 6, lines 4 to 40 ; column 8, lines 23 to 28 ; column 10, lines 43 to 49 ; Examples 1 to 5 & US, 5180803, A & EP, 469759, A1	3, 7-17
A	JP, 03-504735, A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 17 October, 1991 (17. 10. 91), Claims ; page 5, lower left column, lines 7 to 11 & US, 4946902, A & EP, 416017, A1	1-17
A	JP, 03-500547, A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 7 February, 1991 (07. 02. 91), Claims ; page 6, upper left column, line 14 to upper right column, line 12 & WO, 8912240, A1 & EP, 438395, A1	1-17

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search
17 May, 1999 (17. 05. 99)

Date of mailing of the international search report
25 May, 1999 (25. 05. 99)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP99/01120

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP, 61-098709, A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 17 May, 1986 (17. 05. 86), Claims ; page 3, upper left column, lines 18 to 20, lower left column, lines 14 to 17 & EP, 178935, A1 & US, 4599386, A	1-17
A	JP, 62-104822, A (E.I. Du Pont de Nemours & Co.), 15 May, 1987 (15. 05. 87), Claims ; page 3, upper left column, lines 12 to 19 & EP, 220910, A2 & US, 4743658, A	1-17

国際調査報告

国際出願番号 PCT/J P 99/01120

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl¹ C08F 14/18, C08F 8/00, C08J 3/20, B29B 7/88

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl¹ C08F 14/18-14/28, C08F 8/00, C08J 3/20, B29B 7/88

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 05-148312, A (インペリアル・ケミカル・インダストリーズ・ピーエルシー) 15.6月1993 (15.06.93), 特許請求の範囲、第6欄4行目~40行目、第8欄23行目~28行目、第10欄43行目~49行目	1~2、4~6
A	特許請求の範囲、第6欄4行目~40行目、第8欄23行目~28行目、第10欄43行目~49行目、実施例1~5 &US, 5180803, A &EP, 469759, A1	3、7~17
A	JP, 03-504735, A (イー・アイ・デュボン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー) 17.10月1991 (17.10.91), 特許請求の範囲、第5頁左下欄7行目~11行目 &US, 4946902, A &EP, 416017, A1	1~17

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

- の日の後に公表された文献
「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日
17.05.99

国際調査報告の発送日
25.05.99

国際調査機関の名称及びあて先
日本国特許庁 (ISA/J P)
郵便番号 100-8915
東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)
佐藤健史

印

4 J 9843

電話番号 03-3581-1101 内線 3495

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 03-500547, A(イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー)7. 2月1991(07. 02. 91), 特許請求の範囲、第6頁左上欄14行目～右上欄12行目&W0, 8912240, A1, &EP, 438395, A1	1～17
A	JP, 61-098709, A(イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー)17. 5月1986(17. 05. 86), 特許請求の範囲、第3頁左上欄18行目～20行目、第3頁左下欄14行目～17行目&EP, 178935, A1, &US, 4599386, A	1～17
A	JP, 62-104822, A(イー・アイ・デュポン・デ・ニモアス・アンド・カンパニー)15. 5月1987(15. 05. 87), 特許請求の範囲、第3頁左上欄12行目～19行目&EP, 220910, A2, &US, 4743658, A	1～17